

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-33132

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月17日

C 07 C 5/03

B 01 J 31/22

C 08 F 8/04

8217-4H

7158-4G

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 オレフィンの水添方法

⑯ 特 願 昭59-153034

⑰ 出 願 昭59(1984)7月25日

⑱ 発 明 者 増 淵 徹 夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 岸 本 泰 志

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄

明 細 書

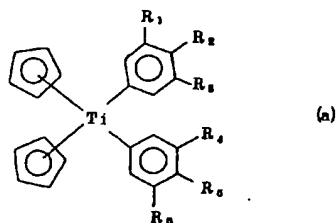
1. 発明の名称

オレフィンの水添方法

2. 特許請求の範囲

1. オレフィン性不飽和二重結合含有化合物を不活性有機溶媒中にて水添する方法において、

(A) 下記(a)で示されるチタノセンジアリール化合物



(但し、 $R_1 \sim R_5$ は水素あるいは炭素数1～4のアルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_5$ および $R_1 \sim R_5$ のうち1つ以上は水素である。)

および、

(B) 一般式 $R-Li$ (但し、 R は炭素原子数が1

～6個のアルキル基を示す。)で示されるアルキルリチウム化合物の少なくとも一種

とからなる触媒の存在下に水素と接触させて、該化合物中のオレフィン性不飽和二重結合を水添することを特徴とするオレフィンの水添方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、オレフィン性不飽和二重結合含有化合物のオレフィン性不飽和二重結合を選択的に水添することができる水添方法に関する。

〔従来の技術〕

オレフィン性不飽和二重結合を有する化合物の水添触媒としては、一般に不均一系触媒と均一系触媒が知られている。前者の不均一系触媒は、広く工業的に用いられているが均一系触媒と比べると一般に活性が低く、所望の水添反応を行うためには多量の触媒を要し、高温高圧下で行われるので不経済となる。一方、後者の均一系触媒は、通常均一系で水添反応が進行するので不均一系と比べると活性が高く触媒使用量が少なくて済み、よ

り低温、低圧で水添できる特徴があるが、反面、触媒調整が煩雑で触媒自体の安定性も十分とはいえず、再現性にも劣り好ましくない副反応を併発しやすい欠点を有している。従つて高活性で取扱いの容易な水添触媒の開発が強く望まれているのが現状である。

一方、オレフィン性不飽和二重結合を含有する重合体は、不飽和二重結合が加硫等に有利に利用される反面、かかる二重結合は耐候性、耐酸化性等の安定性に劣る欠点を有している。これらの安定性に劣る欠点は、重合体を水添して重合体中の不飽和二重結合をなくすことにより著しく改善される。しかし、重合体を水添する場合には低分子化合物を水添する場合に比べて、反応系の粘度や重合体鎖の立体障害等の影響を受けて水添しにくくなる。さらに水添終了後、触媒を物理的に除去することが極めて難しく、実質上完全に分離することができない、等の欠点がある。従つて経済的に有利に重合体を水添するためには、脱灰の不要な程度の使用量で活性を示す高活性水添触媒、

あるいは極めて容易に脱灰できる触媒の開発が強く望まれている。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

本発明は安定で取扱い易く、水添反応時には極めて少ない使用量で活性を示す高活性水添触媒を発見すること、特に重合体の水添に用い脱灰の不要な程度の使用量で活性を示す高活性水添触媒を発見し、耐候性、耐酸化性、耐オゾン性に優れた重合体の水添物を得る方法を見出すことをその解決すべき問題点としているものである。

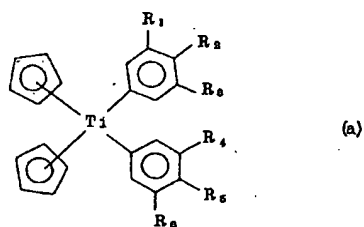
〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明は、チタノセンジアリール化合物とアルキルリチウムからなる水添触媒が、温和な条件下で極めて高いオレフィン性不飽和二重結合の水添活性を示し、またオレフィン性不飽和二重結合を含有する重合体の不飽和二重結合を、脱灰の不要な程度の使用量、温和な条件下にて選択的に水添し得るという驚くべき事実に基づきなされたものである。

即ち、本発明は、オレフィン性不飽和二重結合

含有化合物を不活性有機溶媒中にて水添する方法において、

(A) 下記(a)で示されるチタノセンジアリール化合物



(但し、 $R_1 \sim R_5$ は水素あるいは炭素数1～4のアルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_5$ および $R_4 \sim R_5$ のうち1つ以上は水素である。) および

(B) 一般式 $R-Li$ (但し、 R は炭素原子数が1～6個のアルキル基を示す。) で示されるアルキルリチウム化合物の少なくとも一種

とからなる触媒の存在下に水素と接触させて、核化合物中のオレフィン性不飽和二重結合を水添することを特徴とするオレフィンの水添方法に関する

る。

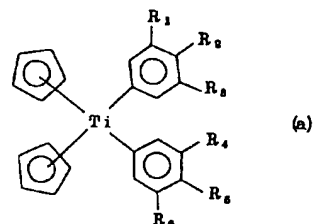
本発明に係る一般式(a)で示した如きチタノセンジアリール化合物は室温、空气中で安定に取扱え、単離も容易である事はすでに知られている。(例えば、L. Summersら、J. Am. Chem. Soc., 第77巻、3604頁(1955年)、M. D. Rauschら、J. Organometallic Chem., 第10巻、127頁(1967年)等)

また、本発明者らは、かかるチタノセンジアリール化合物が、単独で高い水添活性を有する事を見出し、すでに特許出願した(特願昭59-76614)。

本発明者らは、この先願オレフィン水添触媒系の活性をさらに向上させ、効率的かつ経済的にオレフィンを水添する方法につき、さらに鋭意検討した結果、かかるチタノセンジアリール化合物とアルキルリチウム化合物からなる水添触媒が、条件を選択するとチタノセンジアリール化合物単独で用いるよりもさらに高い水添活性を示すことを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

本発明に係るオレフィン性不飽和二重結合水添

触媒成分(A)は一般式(a)



で示される。但し、 $R_1 \sim R_5$ は水素あるいは炭素数1～4のアルキル炭化水素基を示し、 $R_1 \sim R_3$ および $R_4 \sim R_5$ のうち1つ以上は水素である。アルキル炭素基の炭素数が5以上のもの、および $R_1 \sim R_3$ または $R_4 \sim R_5$ がすべてアルキル基のものでは立体障害から収率良く合成することが難しく室温での貯蔵安定性も劣るので好ましくない。また、アルキル炭化水素基がチタンに対しオルトの位置にある化合物は合成が困難である。係る水添触媒の具体的な例としては、ジフェニルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム、ジ-*o*-トリルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム、ジ-*p*-トリルビス(η-シクロペン

タジエニル)チタニウム、ジ-*m*、*p*-キシリルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム、ビス(4-エチルフェニル)ビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム、ビス(4-ブチルフェニル)ビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウム等が挙げられる。アルキル炭素基の炭素数が大きい化合物ほど貯蔵安定性が低下し、一方種々の有機溶媒に対する溶解性は良好となるので、安定性と溶解性のバランスからジ-*p*-トリルビス(η-シクロペンタジエニル)チタニウムが最も好ましい。

本発明の水添触媒成分(A)は他のチタノセン化合物に比べ種々の有機溶媒に対する溶解性が極めて良好であるという特徴を有し、溶液として用いる事ができ取扱いが容易であるので工業上極めて有利である。

一方、触媒成分(B)としては、触媒成分(A)のチタノセンジアリール化合物を選元する能力のある有機金属化合物、例えば有機リチウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物、有機マグ

ネシウム化合物等を単独あるいは相互に組み合わせることで用いることによつて重合体を水添することができる。しかし、高い活性を発現し、オレフィン性不飽和二重結合を選択的に水添するためには、有機リチウム化合物、特にアルキルリチウム化合物の使用が必須である。即ち、チタノセンジアリール化合物にアルキルリチウム化合物を組み合わせることで用いることによつて本発明の目的は好適に達成され、驚くべきことに、少量の触媒添加でしかも温和な条件にて、オレフィン性不飽和二重結合をほぼ定量的に、しかも優先的に水添することが可能である。

かかる触媒成分(B)としては、一般式 R-Li (但し、Rは炭素原子数1～6個のアルキル基を示す。)で示されるアルキルリチウム化合物が好ましく用いられ、具体的な例としてはメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム等が挙げられる。

これらは2種以上を相互に混合して使用してもさしつかえないし、2種以上相互の錯体であつてもよい。最も高い水添活性を示し、オレフィン性不飽和二重結合を選択的に水添するためには*n*-ブチルリチウムが最も好ましい。

本発明の触媒はオレフィン性不飽和二重結合を有する全ての化合物に適用する事ができる。例えば、1-ブテン、1,3-ブタジエン、シクロペンテン、1,3-ペンタジエン、1-ヘキセン、シクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン、スチレン等の水添に好適に用いることができる。

一方、本発明の水添触媒は高い水添活性、選択性を有するので不飽和二重結合を有する重合体の水添に特に好適に用いられる。

本発明は不飽和二重結合を有する重合体の全てに適用することができるが、好ましい実施態様は共役ジエン重合体、共役ジエンとオレフィン単量体の共重合体、ノルボルネン重合体、シクロペンテン重合体等である。特に共役ジエン重合体、共役ジエンとオレフィン単量体の共重合体の水添物

は、弾性体や熱可塑性弾性体として工業的に有用である。

かかる共役ジエン重合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、一般的には4〜約12個の炭素原子を有する共役ジエンが挙げられ、具体的な例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等が挙げられる。工業的に有利に展開でき、物性の優れた弾性体を得る上からは、1,3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

また、共役ジエンの少なくとも1種と共重合可能なオレフィン単量体としては、ビニル置換芳香族炭化水素が特に好ましい。即ち、共役ジエン単位の不飽和二重結合のみを選択的に水添する本発明の効果を十分発揮し、工業的に有用で価値の高い弾性体や熱可塑性弾性体を得るためには、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体

が特に重要である。用いられるビニル置換芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、*i*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、 N,N -ジメチル- p -アミノエチルスチレン、 N,N -ジエチル- p -アミノエチルスチレン等が挙げられ、特にスチレンが好ましい。具体的な共重合体の例としては、ブタジエン/スチレン共重合体、イソプレン/スチレン共重合体等が工業的価値の高い水添共重合体を与えるので最も好適である。

かかる共重合体においては、ブロック共重合体が熱可塑性弾性体として工業的に最も有用な水添重合体を与えるが、末端に少なくとも1個の共役ジエンを主としたブロックを有するブロック共重合体は、末端に共役ジエンブロックを有しない物に比べ、加工性、他のオレフィン重合体との相溶性、接着性等に優れた水添重合体を与えるので特に好適に用いられる。

本発明の水添反応の好ましい実施態様は、オレ

フィン性不飽和二重結合を有する化合物又は前記重合体を不活性有機溶媒に溶解した溶液において行われる。もち論、シクロヘキセン、シクロオクテンの如き室温で液体の低分子量化合物の場合は溶媒に溶解しなくとも水添反応は行なえるが、反応を均一に温和な条件下で行なうには溶媒に溶解した溶液において行なうのが好ましい。「不活性有機溶媒」とは溶媒が水添反応のいかなる関与体とも反応しないものを意味する。好適な溶媒は、例えば n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン等の如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタンの如き脂環族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の如きエーテル類の単独もしくは混合物である。また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素も、選択された水添反応条件下で芳香族性二重結合が水添されない時に限って使用することができる。

本発明の水添反応は、一般的には上記被水添物溶液を水素または不活性雰囲気下、所定の温度に

保持し、攪拌下または不攪拌下にて水添触媒を添加し、次いで水素ガスを導入して所定圧に加圧することによつて実施される。不活性雰囲気とは、例えばヘリウム、ネオン、アルゴン等の水添反応のいかなる関与体とも反応しない雰囲気下を意味する。空気や酸素は触媒成分を酸化したりして触媒の失活を招くので好ましくない。また窒素は水添反応時触媒毒として作用し、水添活性を低下させるので好ましくない。特に、水添反応器内は水素ガス単独の雰囲気である事が最も好適である。

一方、触媒はあらかじめ触媒成分(A)と触媒成分(B)とを混合したものを用いるのが高活性を有するので好ましい。触媒成分(A)と触媒成分(B)とをいずれか一方を先に別に被水添物溶液中に加えても水添反応を行なえるが、触媒成分(B)のアルキルリチウムと反応性のオレフィンを水添する場合には副反応が起こり目的とする水添反応の収率が低下するので好ましくない。

触媒成分(B)は、前記不活性雰囲気下で取扱うことが必要である。触媒成分(A)については空気中に

においても安定であるが、不活性雰囲気下で取扱うことが好ましい。

また、各々の触媒成分はそのまま使用してもよいが、前記不活性有機溶媒の溶液として使用する方法が扱い易く好適である。溶液として用いる場合に使用する不活性有機溶媒は、水添反応のいかなる関与体とも反応しない前記各種溶媒を使用することができる。好ましくは水添反応に用いる溶媒と同一の溶媒である。

触媒成分をあらかじめ混合する場合や水添反応器に触媒成分を添加する場合は、水素雰囲気下で行なうのが最も好適である。触媒成分(A)と触媒成分(B)とをあらかじめ混合して使用する場合は、 -30°C ～ 100°C の温度、好ましくは -10°C ～ 50°C の温度にて水添反応直前に調製するのが好ましいが、水素雰囲気下または不活性雰囲気下に貯蔵すれば、室温でも約1週間以内は実質的な水添活性は変わらずに用いることができる。

高い水添活性及び水添選択性を発現するための各触媒成分の混合比率は、触媒成分(B)のリチウム

モル数と、触媒成分(A)のチタニウムモル数との比率(以下Li/Tiモル比)で約20以下の範囲である。Li/Tiモル比=0においても定量的な水添反応を行なう事はできるが、より高温高压の条件を要し、またLi/Tiモル比20を超えると実質的な活性向上に関与しない高価な触媒成分(B)を過剰に用いることにより不経済であるばかりではなく、不必要な副反応を招き易くなり好ましくない。

Li/Tiモル比=0.5～1.0の範囲は水添活性を著しく向上するのに最も好適である。

触媒の添加量は被水添物100g当り0.005～20ミリモルで十分である。この添加量範囲であれば被水添物のオレフィン性不飽和二重結合を優先的に水添することが可能で、芳香核二重結合の水添は実質的に起こらないので極めて高い水添選択性が実現される。20ミリモル以上の添加においても水添反応は可能であるが、必要以上の触媒使用は不経済となり、水添反応後の触媒脱灰、除去が複雑となる等不利となる。また選択された条件下で重合体の共役ジエン単位の不飽和二重結

合を定量的に水添する好ましい触媒添加量は、重合体100g当り0.005～5ミリモルである。

本発明の水添反応は元素状水素を用いて行われ、より好ましくはガス状で被水添物溶液中に導入される。水添反応は攪拌下で行われるのがより好ましく、導入された水素を十分迅速に被水添物と接触させることができる。水添反応は一般的に 0°C ～ 150°C の温度範囲で実施される。 0°C 以下では触媒の活性が低下し、かつ水添速度も遅くなり多量の触媒を要するので経済的でなく、また 150°C 以上では副反応や分解、ゲル化を併発し易くなり、かつ芳香核部分の水添も起こりやすくなつて水添選択性が低下するので好ましくない。さらに好ましくは 20°C ～ 120°C の範囲である。

水添反応に使用される水素の圧力は $1\sim 100\text{ kg/cm}^2$ が好適である。 1 kg/cm^2 以下では水添速度が遅くなつて実質的に頭打ちとなるので水添率を上げるのが難しくなり、 100 kg/cm^2 以上では昇圧と同時に水添反応がほぼ完了し実質的に意味がなく、不必要な副反応やゲル化を招くので好まし

くない。より好ましい水添水素圧力は $2\sim 30\text{ kg/cm}^2$ であるが、触媒添加量等との相関で最適水素圧力は選択され、実質的には前記好適触媒量が少量になるに従つて水素圧力は高压側を選択して実施するのが好ましい。

本発明の水添反応時間は通常数秒ないし50時間である。他の水添反応条件の選択によつて水添反応時間は上記範囲内で適宜選択して実施される。

本発明の触媒を用いて水添反応を行つた溶液からは、水添された目的物を蒸留、沈殿等の化学的または物理的手段で容易に分離することができる。特に、本発明の方法により水添反応を行なつた重合体溶液からは必要に応じて触媒残渣を除去し、水添された重合体を溶液から容易に単離することができる。例えば、水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈殿せしめて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入後、溶媒と共に蒸留回収する方法、または直接反応液を加熱して溶媒を留去する方法等で行なうことができる。

本発明の水添方法は使用する水添触媒量が少量である特徴を有する。従つて、水添触媒がそのまま重合体中に残存しても得られる水添重合体の物性に著しい影響を及ぼさず、かつ水添重合体の単離過程において触媒の大部分が分解、除去され重合体より除かれるので、触媒を脱灰したり除去したりするための特別な操作は必要とせず、極めて簡単なプロセスで実施することができる。

〔発明の効果〕

以上のように本発明の方法により、オレフィン性不飽和二重結合の水添反応が効率的に可能となり、特にオレフィン性不飽和二重結合を有する重合体を高活性な触媒によつて温和な条件で水添すること、さらに共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素との共重合体の共役ジエン単位の不飽和二重結合を極めて選択的に水添することが可能となった。

また、本発明の方法によつて得られる水添重合体は、耐候性、耐酸化性の優れた弾性体、熱可塑性弾性体もしくは熱可塑性樹脂として使用され、

ル)および無水エーテル500mlを加えた。先に合成したフェニルリチウムのエーテル溶液を室温攪拌下にて約2時間で滴下した。反応混合物を空气中で分別し、不溶部をジクロロメタンで洗浄後、母液および洗浄液を合わせ減圧下にて溶媒を除去した。残留物を少量のジクロロメタンに溶解した後、石油エーテルを加えて再結晶を行なつた。得られた結晶を分別し、母液は再び凝縮させ上記操作を繰り返しジフェニルビス(4-シクロペンタジエニル)チタニウムを得た。収量は120g(収率90%)であつた。得られた結晶は橙黄色針状であり、トルエン、シクロヘキサンの溶解性は良好であり、融点147℃、元素分析値: C, 79.5; H, 6.1; Ti, 14.4であつた。

参考例2

プロモベンゼンの代りにp-プロモトルエンを用いた以外は参考例1と同様に合成し、ジ-p-トリルビス(4-シクロペンタジエニル)チタニウムを得た(収率87%)。このものは黄色結晶状であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶

また紫外線吸収剤、オイル、フィラー等の添加剤を加えたり、他の弾性体や樹脂とブレンドして使用され、工業上極めて有用である。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例1

攪拌機、滴下漏斗および還流冷却器を備えた1ℓ三ツ口フラスコに無水エーテル200mlを加えた。装置を乾燥ヘリウムで置換し、リチウムワイヤー小片17.4g(2.5モル)をフラスコ中に切り落とし、エーテル300ml、プロモベンゼン157g(1モル)の溶液を室温で少量滴下した後、還流下で徐々にプロモベンゼンのエーテル溶液を全量加えた。

反応終了後反応溶液をヘリウム雰囲気下にて冷却し、無色透明なフェニルリチウム溶液を得た。

乾燥ヘリウムで置換した攪拌機、滴下漏斗を備えた2ℓ三ツ口フラスコに、ジクロロビス(シクロペンタジエニル)チタニウム99.6g(0.4モ

解性は良好であり、融点145℃、元素分析値: C, 80.0; H, 6.7; Ti, 13.3であつた。

参考例3

プロモベンゼンの代りに4-プロモ-0-キシレンを用いた以外は参考例1と同様に合成し、ジ-m,p-キシリルビス(4-シクロペンタジエニル)チタニウムを得た(収率83%)。このものは黄色結晶状であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり融点155℃、元素分析値: C, 80.6; H, 7.2; Ti, 12.2であつた。

参考例4

プロモベンゼンの代りにp-プロモエチルベンゼンを用いた以外は参考例1と同様に合成し、ビス(4-エチルフェニル)ビス(4-シクロペンタジエニル)チタニウムを得た(収率80%)。このものは黄色結晶であり、トルエン、シクロヘキサンに対する溶解性は良好であり、融点154℃、元素分析値: C, 80.4; H, 7.3; Ti, 12.3であつた。

参考例 5

2ℓのオートクレーブ中にシクロヘキサン 500 g、1,3-ブタジエンモノマー 100 g、*n*-ブチルリチウム 0.05 gを加え、撹拌下 60℃にて3時間重合しブタジエン単独重合体を合成した。得られたブタジエン重合体は1,2-ビニル結合を13%含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約15万であつた。

参考例 6

1,3-ブタジエンの代りにイソブレンを用いた以外は参考例1と同様に重合し、1,2-ビニル結合10%、重量平均分子量約15万のイソブレン重合体を得た。

参考例 7

シクロヘキサン 400 g、1,3-ブタジエンモノマー 70 g、スチレンモノマー 30 g、*n*-ブチルリチウム 0.03 gおよびテトラヒドロフラン 0.9 gを同時にオートクレーブに加え、40℃で2時間重合した。

得られた重合体はブタジエン/スチレンの完全

ランダム共重合体で、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有率50%、重量平均分子量20万を有するものであつた。

参考例 8

オートクレーブ中にシクロヘキサン 400 g、スチレンモノマー 15 gと*n*-ブチルリチウム 0.11 gを加え、60℃で3時間重合し、次いで1,3-ブタジエンモノマーを70 g加えて60℃で3時間重合した。最後にスチレンモノマー 15 gを添加し、60℃で3時間重合し、結合スチレン含有量30%、ブロックスチレン含有量29.5%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有量13%(全重合体換算9%)の重量平均分子量が約6万であるスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体を得た。

参考例 9

参考例8において、さらにテトラヒドロフランを*n*-ブチルリチウムに対して3.5倍モル加えた以外は全く同じ方法で、結合スチレン含量30%、ブロックスチレン含量24%、ブタジエン単位の

1,2-ビニル結合含有量39%(全重合体換算23%)のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体を合成した。

参考例 10

オートクレーブ中にシクロヘキサン 2000 g、1,3-ブタジエンモノマー 65 g、*n*-ブチルリチウム 0.75 gおよびテトラヒドロフランをモル比で*n*-BuLi/THF=40の割合で加え、70℃で45分重合し、次いでスチレンモノマー 100 gを加えて30分、次いで1,3-ブタジエンモノマー 235 gを加えて75分、そして最後にスチレンモノマー 100 gを加えて30分重合し、ブタジエン-スチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体を合成した。

このものは結合スチレン含有量40%、ブロックスチレン含有量33%、ブタジエン単位の1,2-ビニル結合含有量35%(全重合体換算30%)、重量平均分子量約6万のブロック共重合体であつた。

実施例 1~4

1-ヘキセン、シクロヘキセンをシクロヘキサンで希釈し、濃度15%に調整して水添反応に供した。

十分に乾燥した容量2ℓの撹拌器付オートクレーブに、上記オレフィン化合物溶液 1000 gを仕込み、減圧脱気した後水系置換し、撹拌下 60℃に保持した。

次いで触媒成分(A)として参考例1~4で得られた化合物を各々4ミリモル含むシクロヘキサン溶液 100 mlと触媒成分(B)として*n*-ブチルリチウム(本荘ケミカル(株)製)8ミリモルを含むシクロヘキサン溶液 20 mlとを0℃、2.0 kg/cm²の水系圧下で混合した触媒溶液(Li/Tiモル比=2)全量をオートクレーブ中へ仕込み、5.0 kg/cm²の乾燥したガス状水系を供給し撹拌下2時間水添反応を行なつた。

反応液を常温常圧下に戻した後、ガスクロマトグラフィー分析により水添率を求めた。

各水系触媒を用いた1-ヘキセン、シクロヘキセンの水添結果を表1にまとめた。

表1に示した如く、いずれの水添触媒を用いて

もオレフィン性不飽和二重結合はほぼ定量的に水添され、極めて良好な水添活性を示した。

(表 1)

実施例	1	2	3	4
水添触媒	参考例 1 +n-BuLi	参考例 2 +n-BuLi	参考例 3 +n-BuLi	参考例 4 +n-BuLi
オレフィンの水添率(%)				
1-ヘキセン	100	100	100	97
シクロヘキセン	99	100	98	96

実施例 5 ~ 10

参考例 5 ~ 10 で得られた各種重合体を精製乾燥したシクロヘキサンで希釈し、重合体濃度 5 重量% に調整して水添反応に供した。

十分に乾燥した容量 2 g の撹拌器付オートクレーブに、上記各種重合体溶液 1000 g を仕込み、減圧脱気後水素置換し、撹拌下 90℃ に保持した。次いで参考例 2 で得られた触媒成分 (A) を 0.2 ミリモル含むシクロヘキサン溶液 50 ml と触媒成分 (B) として n-ブチルリチウム 0.8 ミリモルを含むシ

クロヘキサン溶液 10 ml とを 0℃、2.0 kg/cm² の水素圧下で混合した触媒溶液 (Li/Ti モル比 = 4) 全量をオートクレーブ中へ仕込み、5.0 kg/cm² の乾燥したガス状水素を供給し撹拌下 2 時間水添反応を行なった。反応液を常温常圧に戻してオートクレーブより取出し、多量のメタノールを加えてポリマーを沈殿させ、分別乾燥し、白色の水添ポリマーを得た。得られた水添重合体の水添率を赤外線吸収スペクトルより求め (水添率の求め方の詳細は特願昭 58-6718、特願昭 58-186983、特願昭 59-76614 に記載) 表 II に示した。

(表 II)

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
触媒種	参考例 2 +n-BuLi	同左	同左	同左	同左	同左
ポリマー種 (参考例番号)	5	6	7	8	9	10
Li/Ti モル比	4	4	4	4	4	4
共役ジエン単位 の水添率(%)	97	98	99	97	96	99
オレフィン単位 の水添率(%)	—	—	<1	<1	<1	<1
水添ポリマー の性状	柔らかい 樹脂状	同左	同左	同左	同左	同左

実施例

参考例 10 で合成したブタジエン-スチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体を精製乾燥したシクロヘキサンにて希釈し 5 重量% とし、この溶液 1000 g をオートクレーブに仕込み、実施例 5 と同様にして表 III に示した各種条件で水添した。結果を表 III に示した。

また、触媒成分 (B) の n-ブチルリチウムを用いず、触媒成分 (A) のみを水添触媒として使用した以外は同様に表 III に示した条件で水添反応を行ない比較例とした。

表 III

実施例	2	1	19	18	17	16	15	14	13	12	11	比較例 1	比較例 2
水添触媒	参考例 2 +n-BuLi	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
触媒成分 (A) 量 (mmol/重合体 100g)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Li/Ti モル比	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
水添圧力 (kg/cm ²)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
水添温度 (℃)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
水添時間 (分)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
ブタジエン単位 の水添率 (%)	98	97	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
スチレン単位 の水添率 (%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

手 続 補 正 書

昭和59年11月 9 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭59-153034号

2. 発明の名称

オレフィンの水添方法

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮 崎 輝 郎

4. 代 理 人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話 501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 弁理士 豊 田 善 雄



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第8頁1行目の「ジ- m、p - キシリル」を「ジ- 3,4 - キシリル」と訂正する。

(2) 同書第22頁6行目の「m, p - キシリル」を「3,4 - キシリル」と訂正する。

(3) 同書第25頁8行目の「40」を「1/40」と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.